

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-234434

⑬ Int. Cl.

C 08 J 9/32
C 08 K 7/28
C 08 L 67/06

識別記号

C F E

M S E

庁内整理番号

8517-4F

8933-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)9月19日

審査請求 有 請求項の数 4 (全7頁)

⑮ 発明の名称 バルクモールディングコンパウンド組成物およびその賦型成形物

⑯ 特願 昭63-59238

⑰ 出願 昭63(1988)3月15日

⑱ 発明者 國尾天 神奈川県茅ヶ崎市白浜町6-6

⑲ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代理人 弁理士 内田 明 外3名

明細書

1. 発明の名称

バルクモールディングコンパウンド組成物
およびその賦型成形物

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとするバルクモールディングコンパウンド組成物において、該組成物はガラス中空球を含有し、該ガラス中空球は有効比重0.3～0.4であって少なくとも1回酸処理されてなり、且つ組成物の総量に15～45重量%含有する低比重のバルクモールディングコンパウンド組成物。

2. 請求項1記載のガラス中空球が粒径1～150μの混在物である低比重のバルクモールディングコンパウンド組成物。

3. 請求項1記載のバルクモールディングコンパウンド組成物を賦型成形してなる低比重の成形物。

4. 請求項3記載の成形物が比重1.1～0.85である低比重の成形物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は軽量成形物を与える成形材料としての低比重のバルクモールディングコンパウンド組成物およびその組成物を賦型成形した低比重の成形物に関するものである。

【従来の技術】

不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとして、架橋剤、重合開始剤、増粘剤、充填剤、補強剤、その他の添加剤とからなる成形用組成物は通常バルクモールディングコンパウンド（以下BMCと略す）、シートモールディングコンパウンド（以下、SMCと略す）として成形材料に調製される。これらBMC、SMCは圧縮成形、射出成形などによる成形が容易であり、成形品は耐熱性、耐食性、機械的強度などの特性に優れていることから、住宅建材、船舶、車輛部材、工業部品、電気部品などのあらゆる分野に使用

されている。

特に、最近は、例えば車輛部材においては、エネルギー節減を目的として軽量化の検討が行なわれ、また、食堂、旅館、ホテルなどの業種において、大量に取り扱われる食器類、配膳盆、トレイなどのプラスチック化による軽量化とともにそれらの機械的強度の向上による作業効率の改善が求められている。

従来より BMC、SMC において不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂をマトリックスとして粒径 10~250 μ のガラス中空球あるいは有機質中空球を充填することによって軽量な成形物が得られることは公知である。しかしながら、これらの多量の充填は樹脂の粘度の上昇を伴ない、しかも球体が破壊されることから、それらを賦型成形してなる成形品は実質的に水に浮上する程の軽量化は達成されていない。

また、自動車の外板などに使用され得る軽量繊維強化樹脂板体として外表面層が SMC で成形され、他の層の一部がガラス中空球を充填した

なった。

その結果、不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとする BMC 組成物において、特定の処理を施こしたガラス中空球は BMC 組成物中に多量に充填させることができて、低比重の BMC 組成物が得られ、その BMC 組成物を賦型成形することによって実用上支障のない強度を有し、しかも比重 1.1 ~ 0.85 の水に浮上する低比重の成形物が得られるという事実を見い出し本発明を完成するのに至ったものである。

したがって本発明は、従来技術によっては得ることのできなかった、低比重の BMC 組成物およびその成形物を賦型成形してなる低比重の成形物を新規に提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとするモールディングコンパウンド組成物において、該組成物はガラス中空球を含有し、該ガラス中空球は有効比重 0.3 ~ 0.4

SMC より成形されてなる軽量繊維樹脂板が特開昭 62-173249 号公報に提案されている。SMC はその総量に対してガラス繊維が 60 重量 % 以上充填されているが、これにガラス中空球が充填されることから、粘度の上昇を伴ない、ガラス繊維に対する樹脂の含浸が不充分となるという問題があり、故にガラス中空球の充填量は制約され、好適な条件においてガラス中空球の充填されてなる SMC による成形物の比重は 1.1 ~ 1.6 であって、実質的に水に浮上するような軽量成形物は得られない。

一方、有機質中空球の充填されてなる BMC、SMC より賦型成形されてなる成形物は特性としての耐熱性に劣るという問題がある。

【発明の解決しようとする課題】

本発明は SMC、BMC の低比重化における上記の如き問題点に鑑みなされたものであり、本発明者等は BMC 組成物について、その賦型成形物が実質的に水に浮上し得る低比重の成形物を与える BMC 組成物について種々研究、検討を行

であって少なくとも 1 回酸処理されてなり、且つ組成物の総量に 15~45 重量 % 含有する低比重のバルクモールディングコンパウンド組成物およびその組成物を賦型成形してなる成形物を提供するものである。

本発明の不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとする BMC 組成物における不飽和ポリエステル樹脂としては、 α 、 β -不飽和二塩基酸またはその酸無水物、あるいは芳香族飽和二塩基酸またはその酸無水物とグリコール類との重結合によって得られる不飽和ポリエステル樹脂またはこれらの併用、あるいは部分変性したものなどの公知のものや市販品を使用できる。

上記の α 、 β -不飽和二塩基酸としては例えば、マイレン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、クロルマレイン酸およびこれらのエステル等があり、芳香族飽和二塩基酸としては例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸およびこれらのエステル等がある。またそれらの酸無水物としては例えば

無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ハロゲン化無水フタル酸およびこれらのエステル等がある。

上記の他に、脂肪族あるいは脂環飽和二塩基酸も併用され、かかる脂肪族あるいは脂環飽和二塩基酸としては、シウ酸、マロン酸、コハク酸、アシピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グルタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびこれらのエステル等が例示される。さらに、部分変性した不飽和ポリエステルとして不飽和ポリエステルの末端をビニル変性したもの、およびエポキシ骨格の末端をビニル変性したビニルエステル等を例示し得る。

グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリ

される。

また、硬化剤として、一般的の有機過酸化物、例えばベンゾイルバーオキサイド、クメンハイドロバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、アセチルバーオキサイド、アセチルバーオキサイド、ジセーブチルバーオキサイド、セーブチルバーベンジエート等が使用され、さらに必要によりジメチルアニリン、ナフテン酸コバルト等の促進剤も併用され得る。

本発明のBMC組成物は、上記の不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとして、ガラス中空球、充填剤、増粘剤、補強材、内部離型剤、その他所望の添加剤を含有する。

特に重要なことはガラス中空球を含有することであり、ガラス中空球はガードナーカップ法によって測定される有効比重が0.3～0.4であって、少なくとも1回酸処理されたものを使用する。上記の有効比重の例えば0.4は諸比重0.22g/ccに相当する。而して、一般に中空球はBMC、SMC組成物の調製およびそれらの成形

コール、1,5-ベンタニジオール、1,6-ヘキサンジオール、ビスフェノールジオキシジエチルエーテル、エチレングリコールカーボネート等が挙げられ、これらは単独あるいは併用して使用される。

不飽和ポリエステル樹脂は架橋剤としてのモノマー、一般的にはスチレンに希釈されて液状とされるが、かかるモノマーとしてはビニルケトン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ビニルナフタレン、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、メチルアクリレート等も単独あるいは併用して使用される。

不飽和ポリエステル樹脂は重合硬化に際して収縮を伴なうことから、通常低収縮剤が配合されるが、本発明のBMC組成物においても低収縮剤として、例えばポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ(メタ)アクリレート、SBSエラストマー、齒和ポリエステル系ウレタンオリゴマー等が使用

に際して約50%の破壊を伴なうとされているが、有効比重0.3以下の中空球であると実質的に破壊率が高くなり、一方0.4以上の中空球であると低比重化と成形物の強度の維持との両立性が困難となる。ガラス中空球の粒子径は1～150μの範囲にあるものの混在物であって、かかる粒子径の範囲において粒度分布としては粒子径の平均値が40～70μの正規分布をなしているのが好ましい。粒子径が特定範囲にて揃えてなるガラス中空球の使用はBMC組成物に均質に含有されるが、その組成物よりなる成形物は強度は低いものとなる。本発明における上記の如き粒子径の範囲の混在物の使用は、例えば、粒子径の大きいものの間に粒子径の小さいものが適度に充填された状態となり、しかも酸処理されてなることとの相乗的作用によって、従来にない多量、即ち、BMC組成物の總量に15～45重量%の含有が可能となるものと推測される。この結果として、低比重のBMC組成物およびそれよりなる低比重の成形物が得られ、且つ上記粒

子径の範囲の混在は恰もコンクリートにおけるセメントに対する砂と砂利との併用による強度向上効果が得られると同様に、低比重の成形物において実用上の使用で充分なる強度が維持されるものと推測される。

ガラス中空球はBMC組成物の調製および組成物を用いて成形する際に約50%は破壊されるとされているが、本発明のBMC組成物において総量の15重量%以下の含有では低比重の成形物は得難くなる。一方、45重量%を越える含有は組成物の調製において粘度の上昇を伴ない実質的にその調製は極めて困難となる。ガラス中空球はその有効比重と含有される量との関係において、有効比重が0.3側にシフトされているものであれば多量に、0.4側にシフトされているものであれば少量に含有され得るが、BMC組成物の調製の容易性、成形物の実用上の軽量性、強度などに鑑みて好ましくは30~40重量%である。ガラス中空球の酸処理は適度な濃度に着目して、調製された酸、例えば塩酸などによって

知られている。本発明のBMC組成物においても酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等を使用し得るものとして挙げることができる。その他に酸化バリウム、酸化ベリリウム、金属アルコキシド類、ポリイソシアネット等も例示できる。かかる増粘剤は不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して0.5~5重量部を用いる。

強化材としては、通常ガラス繊維のローピングまたはショップドストランドを長さ0.1~50mmに切断して用いられるが、本発明のBMC組成物においてもEガラス、Cガラス、Aガラス等のいずれからなるガラス繊維をも用い得て、不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して10~50重量部が使用される。かかるガラス繊維は表面処理剤、例えばシラン処理、ボラン処理されたものが好ましい。

内部離型剤としては、一般にステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、有機リン酸エステル等が好適なものとして知ら

れ、後処理した後、乾燥させる。また、酸処理されたものにシラン処理、ボラン処理を施こしたものを使用することもできる。

充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、酸化チタン、硫酸バリウム、マイカ、アルミナ、タルク、シリカ粉、クレー、珪砂等の各種無機物が使用される。かかる充填剤の形状はBMC組成物よりなる成形物の表面形状を考慮して適宜の粒度の微粉末を選択し得る。充填剤は不飽和ポリエステル樹脂100重量部に対して10~20重量部の割合であるのが好ましいが、適当な量のガラス中空球によってこれを代替することもできる。

増粘剤はSMC、BMCには不可欠のものとされていて、周期率のⅡ族aのアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物が有効であり、不飽和ポリエステルの有する水酸基、カルボキシル基あるいはエステル結合等と化学的に結合して分子量を増大させ、これによって増粘するということが

れている。本発明のBMC組成物においても、かかる離型剤を使用し得る。

その他所望の添加剤としては、例えば顔料、難燃剤、難燃助剤等の成形物の特性を向上させるに有用なものが使用される。

本発明のBMC組成物の調製方法は従来公知の方法を採用し得て特に限定されない。不飽和ポリエステル樹脂、硬化剤、ガラス中空球、充填剤、増粘剤、補強材、内部離型剤、その他所望の添加剤等を各々所要量計量し、例えばニーダー、インテンシブルミキサー等の通常BMCの調製に際して用いられる混練機によって混練することによって行なわれる。

混練されたペースト状のBMC組成物は直ちに成形機により成型成形することができる。また所望の成形時期に成形するための保存方法として、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、セロファン等のフィルムによって包装する。かかるフィルムによる包装によって組成物の樹脂成分であるステレン等の蒸散を防

止する。さらに長期保存のためにはハイドロキノン等の重合禁止剤を配合してフィルム包装下に保存するのが好ましい。

本発明の低比重の成形物を得るためのBMC組成物を成型成形するための成形方法も特別に限定されるものではない。通常のプレス成形機により、所望成形物の得られる金型内にBMC組成物を載置し、加热加压することによって行なうことができる。かかる成型成形に際しての成形条件としては、一般に金型温度は120～170°C、成形圧力は70～150kg/cm²、成形時間は1～10分である。また、成型成形に際し、成形物の裏面のパターン付与、転写フィルムからの転写あるいは他の樹脂よりなる被覆層の形成などを、インモールドコート、真空成形などによって、あるいはクロス、不織布等の印刷物による表面被覆を一體的に行なうこともできる。

成形物は1～15mmの厚さであるのが好適であるが、15mm以上の厚さであってもよく、このよ

うな厚物の成形は通常成形時間は長くなるが、本発明のBMC組成物はガラス中空球を含有することから、ガラス中空球が断熱作用を与え、樹脂の硬化時の発熱の放散を抑制し、このため長時間の成形を要しない。

かくして成型成形された成形物は極めて軽く、比重1.1～0.85の低比重の成形物であって実質的に水に浮上する。しかも实用上充分な強度を有している。したがって、例えば日用品としての食器類、トレイなどの軽量化が実現され、営業用に食器類、トレイ等が大量に使用される業界において作業効率の向上が期待される。

また、低比重の程度を若干緩和されるとするならば成型成形に際して例えばガラス繊維の織布あるいは不織布等の強化材との一体成形によって、強度のさらに高められた低比重の構造材としての成形物とすることもできる。

[実施例]

実施例1

下記組成の混合物をニーダーにて混練してBMC組成物を調製した。以下、部は重量部を示す。

不飽和ポリエステル樹脂 (高反応樹脂、武田製品社製)	… 43部
低収縮剤 (飽和ポリウレタン系ウレタンオリゴマー)	
ガラス中空球 〔比重：0.35、平均粒径：50μ 耐圧強度：90kgf/cm ² ("K-35": 旭硝子社製),希釈 HCl (1回処理)	… 35部
充填剤 (氷酸化アルミニウム)	… 12部
硬化剤 (ヒ-ブチルバインジエイト)	… 0.5部
内部離型剤 (ステアリン酸亜鉛)	… 1.5部
増粘剤 (氷酸マグネシウム)	… 0.4部
補強材 [長さ約6mm ガラス繊維、… 7.8部 ("CS06 MA4980": 旭ファイバーグラス社製)]	

得られたBMC組成物を用いてプレス成形機により金型温度：150°C、成形圧力：90kg/cm²、成形時間：3分の条件にて成形して200mm×200mm×2.5mmの平板を得た。

この成形された平板の比重は0.95であり、耐熱性試験において200°Cにおいても変形は認められなかった。また耐衝撃性としてのシャルピー衝撃強度は5.5kgf·cm/cm²であった。

実施例2

実施例1と同様にして下記組成のBMC組成物を調製した。

不飽和ポリエステル樹脂 (高反応樹脂系、武田製品社製)	… 50部
低収縮剤 (SBSエラストマー /飽和ポリエステル系ウレタンオリゴマー)	
ガラス中空球 〔比重：0.37、平均粒径：40μ 耐圧強度：120kgf/cm ² ("Z-37": 旭硝子社製),希釈 HCl (1回処理)	… 38部
硬化剤 (ヒ-ブチルバインジエイト)	… 0.5部
内部離型剤 (ステアリン酸亜鉛)	… 2部
増粘剤 (氷酸マグネシウム)	… 0.5部
補強材 [長さ約8mm ガラス繊維、… 9部 ("CS06 MA4980": 旭ファイバーグラス社製)]	

得られたBMC組成物を用いて実施例1と同様に

よるプレス成形により平板を成形した。

この成形された平板の比重は0.87であり、耐熱性試験において190℃においても変形は認められなかった。またシャルピー衝撃強度は5.2kgf/cm²であった。

実施例3

実施例1と同様にして下記組成のBMC組成物を調製した。

不飽和ポリエステル樹脂 (高反応樹脂系、武田製品社製)	… 30部
低収縮剤 (飽和ポリエステル系ウレタンオリゴマー)	… 18部
ガラス中空球 [比重: 0.35, 平均粒径: 50μ 耐圧強度: 90 kgf/cm ² , ("M-35": 旭硝子社製), 布紗 HCl (1回処理)]	… 18部
充填剤 (炭酸カルシウム)	… 37 部
硬化剤 (t-ブチルバインジエイト)	… 0.5 部
内部離型剤 (ステアリン酸亜鉛)	… 1.5 部
増粘剤 (酸化マグネシウム)	… 0.5 部
補強材 [長さ約 8mm ガラス繊維, ("CS06 MA4980": 旭ファイバーグラス社製)]	… 7.5 部

この成形された平板の比重は1.79であった。

比較例2

下記組成物をニーダーにて混練してBMC組成物を調製した。

不飽和ポリエステル樹脂 (高反応樹脂、武田製品社製)	… 43部
低収縮剤 (飽和ポリウレタン系ウレタンオリゴマー)	… 48部
ガラス中空球 [比重: 0.35, 平均粒径: 50μ, 耐圧強度: 90kgf/cm ² , ("M-35": 旭硝子社製)]	… 4.1部
充填剤 (水酸化アルミニウム)	… 0.5 部
硬化剤 (t-ブチルバインジエイト)	… 0.4 部
増粘剤 (酸化マグネシウム)	… 0.4 部
補強材 [長さ約 6mm ガラス繊維, ("CS06 MA4980": 旭ファイバーグラス社製)]	… 4.1 部

得られたBMC組成物はペースト状となり得ず、樹脂のガラス中空球、充填剤、補強材等への密着が充分に行なわれず、バサバサの状態であった。この組成物を実施例1と同様によるプレス成形により平板を成形したが、クラックが発

得られたBMC組成物を用いて実施例1と同様によるプレス成形により平板を成形した。

この成形された平板の比重は1.09であり、耐熱性試験において210℃においても変形は認められなかった。またシャルピー衝撃強度は8.7kgf·cm/cm²であった。

比較例1

実施例1と同様にして下記組成のBMC組成物を調製した。

不飽和ポリエステル樹脂 (高反応樹脂、武田製品社製)	… 50部
低収縮剤 (飽和ポリウレタン系ウレタンオリゴマー)	… 40 部
充填剤 (炭酸カルシウム)	… 0.5 部
硬化剤 (t-ブチルバインジエイト)	… 1.5 部
内部離型剤 (ステアリン酸亜鉛)	… 0.5 部
増粘剤 (酸化マグネシウム)	… 7.5 部
補強材 [長さ約 6mm ガラス繊維, ("CS06 MA4980": 旭ファイバーグラス社製)]	… 4.1 部

得られたBMC組成物を用いて実施例1と同様によるプレス成形により平板を成形した。

生し、実用的には難点を有するものであった。

【発明の効果】

本発明の低比重のBMC組成物は、不飽和ポリエステル樹脂をマトリックスとしてガラス中空球を比較的多量に含有することに特徴があり、試形成形することによって得られる成形物は極めて低比重であって、実質的に水に浮上するという効果を有している。かかる低比重の成形物は、従来のBMC組成物では得ることができなかつるものであり、特に低比重であるとともに充分な強度と耐熱性とを有することから、軽量化の求められていた種々なる分野において応用され得るという効果も認められる。

代理人(弁理士) 内田 明
代理人(弁理士) 萩原 充一
代理人(弁理士) 安西 篤夫
代理人(弁理士) 平石 利子

手続番号: 103-102

昭和63年4月22日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第59238号

2. 発明の名称

バルクモールディングコンパウンド組成物およびその成型
成形物

3. 納正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名称 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

〒105

住所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号 虎ノ門千代田ビル

氏名 弁理士(7179) 内田 明 ほか3名

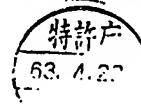
5. 納正命令の日付

自発納正

6. 納正により増加する発明の数 なし

7. 納正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



方
式
審
査



8. 納正の内容

(1) 明細書第4頁第3行目「ガラス繊維が60重量%以上」を「ガラス繊維が20~30重量%」に納正する。

(2) 明細書第11頁第12行目~第16行目「ガラス中空球は…含有され得るが、」を次の文に納正する。

「ガラス中空球は、目的とする成形物の比重を勘案して、その有効比重と含有させる量の関係を任意に決定することができるが、含有させる量は、」

以上

PTO 07-[0764]

Japanese Patent

Hei 1234434

BULK MOLDING COMPOUND COMOPSION AND ITS SHAPED MOLDED PRODUCT

[Baruku Morudingu Konpaundo Soseibutsu

Oyobi Sono Fukei Seikeibutsu]

Takashi Sonoo

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

November 2006

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

1 Country : Japan
2 Document No. : Hei 1-234434
3 Document Type : Kokai
4 Language : Japanese
5 Inventor : Takashi Sonoo
6 Applicant : Asahi Glass Co., Ltd.
7 IPC : C 08 J 9/32, C 08 K 7/28, C 08
8 L 67/06
9 Application Date : March 15, 1988
10 Publication Date : September 19, 1989
11 Foreign Language Title : Baruku Morudingu Konpaundo
12 Soseibutsu Oyobi Sono Fukei
13 Seikeibutsu
14 English Title : BULK MOLDING COMPOUND COMOPSITION
15 AND ITS SHAPED MOLDED PRODUCT

2 Specification

3

4

5 1. Title of the invention

6 Bulk Molding Compound Composition and Its Shaped Molded
7 Product

8

9 2. Claims

10 1. A bulk molding compound composition with a low
11 specific gravity, characterized by the fact that in a bulk
12 molding compound composition having an unsaturated polyester
13 resin as a matrix, said composition includes glass hollow
14 spheres; said glass hollow spheres have an effective specific
15 gravity of 0.3-0.4 and treated at least once with an acid and
16 are added at 15-45 wt% to the total amount of composition.

17 2. The bulk molding compound composition with a low
18 specific gravity of Claim 1, characterized by the fact that the
19 glass hollow sphere is a mixture with a particle diameter of 1-
20 150 μ .

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

1 3. A molded product with a low specific gravity,
2 characterized by the fact that the bulk molding compound
3 composition of Claim 1 is shaped and molded.

4 4. The molded product with a low specific gravity of
5 Claim 3, characterized by the fact that the specific gravity is
6 1.1-0.85.

7

8 3. Detailed explanation of the invention
9 (Industrial application field)

10 The present invention pertains to a bulk molding compound
11 with a low specific gravity as a molding material for giving a
12 lightweight molded product and a molded product with a low
13 specific gravity in which the composition is shaped and molded.

14 (Prior art)

15 A composition for molding composed of crosslinking agent,
16 polymerization initiator, tackifier, filler, reinforcing agent,
17 and other additives, in which an unsaturated polyester resin is
18 a matrix, is usually prepared as molding materials that are
19 a bulk molding compound (hereinafter, abbreviated to BMC) and a
20 sheet molding compound (hereinafter, abbreviated to SMC). These
21 BMC and SMC are easily molded by compression molding, injection
22 molding, etc., and since their molded products have excellent
23 characteristics such as heat resistance, corrosion resistance,

1 and mechanical strength, they are used in all the fields such as
2 housing construction materials, ships, vehicle members,
3 industrial parts, and electric parts. /2

4 In particular, the lightness for energy-saving has recently
5 been reviewed in vehicle members, for instance, and the
6 improvement of the work efficiency through the lightness of
7 tableware, distributing plates, trays, etc., being handled at a
8 large amount by plastics and the improvement of their mechanical
9 strength has been in demand in businesses such as restaurants,
10 inns, and hotels.

11 In the BMC and the SMC, it has been well known that
12 lightweight molded products are obtained by using an unsaturated
13 polyester and an epoxy resin as a matrix and filling glass
14 hollow spheres or organic hollow spheres with a particle
15 diameter of 10-250 μ . However, since filling of them at a large
16 amount raises the viscosity of the resin and the spheres are
17 fractured, the molded products being formed by shaping and
18 molding them do not substantially achieve the lightness to the
19 degree that they float in water.

20 Also, as the lightweight fiber-reinforced resin plate
21 usable for outer plates of automobiles, a lightweight fiber-
22 reinforced resin plate in which an outer surface layer is molded
23 of the SMC and part of the other layers are molded of the SMC

1 filled with glass hollow spheres is proposed in Japanese Kokai
2 Patent Application No. Sho 62[1987]-173249. The SMC is filled
3 with glass fibers at 20-30 wt% to the total weight. However,
4 since the glass hollow spheres are filled in it, the viscosity
5 is raised, and the impregnation of the resin in the glass fibers
6 is not sufficient. Thus, the amount of glass hollow spheres
7 being filled is limited, and the specific gravity of the molded
8 product using the SMC filled with the glass hollow spheres under
9 appropriate conditions is 1.1-1.6. A lightweight molded product
10 that floats in water cannot be substantially obtained.

11 On the other hand, the molded products being shaped and
12 molded of the BMC and the SMC filled with organic hollow spheres
13 are inferior in the heat resistance.

14 (Problems to be solved by the invention)

15 The present invention considers the above-mentioned
16 problems in the decrease of the specific gravity of the SMC and
17 the BMC, and this inventor variously researched and reviewed BMC
18 compositions that could give molded products with a low specific
19 gravity in which the shaped and molded products of the BMC
20 composition could substantially float in water.

21 As a result, it was discovered that in a BMC composition
22 having an unsaturated polyester resin as a matrix, specifically
23 treated glass hollow spheres could be filled at a large amount

1 in the BMC composition, so that a BMC composition with a low
2 specific gravity could be obtained and a molded product that had
3 a strength without a practical trouble and had a low specific
4 gravity floating in water with a specific gravity of 1.1-0.85
5 could be obtained by shaping and molding the BMC composition.

6 Then, the present invention was completed.

7 Therefore, the purpose of the present invention is to newly
8 provide a BMC composition with a low specific gravity, which
9 could not been obtained in the prior arts, and a molded product
10 with a low specific gravity being formed by shaping and molding
11 the composition.

12 (Means to solve the problems)

13 In other words, the present invention provides a bulk
14 molding compound composition with a low specific gravity
15 characterized by the fact that in a bulk molding compound
16 composition having an unsaturated polyester resin as a matrix,
17 said composition includes glass hollow spheres and said glass
18 hollow spheres have an effective specific gravity of 0.3-0.4 and
19 treated at least once with an acid and are added at 15-45 wt% to
20 the total amount of composition.

21 As the unsaturated polyester resin in the BMC composition
22 of the present invention having the unsaturated polyester resin
23 as a matrix, well-known unsaturated polyester resins or products

1 on the market such as unsaturated polyester resin being obtained
2 by the polycondensation of α,β -unsaturated dibasic acid or its
3 acid anhydride or aromatic saturated dibasic acid or its acid
4 anhydride and glycols or their combined or partially modified
5 unsaturated polyester resins can be used.

6 As the above-mentioned α,β -unsaturated dibasic acid, for
7 example, there are maleic acid, fumaric acid, citraconic acid,
8 itaconic acid, chloromaleic acid, and these esters, and as the
9 aromatic saturated dibasic acid, for example, there are phthalic
10 acid, isophthalic acid, terephthalic acid, nitrophthalic acid,
11 and these esters. Also, as their acid anhydrides, for example,
12 there are maleic anhydride, phthalic anhydride, phthalic /3
13 tetrahydroanhydride, endomethylene tetrahydrophthalic acid,
14 hydrogenated phthalic anhydride, and these esters.

15 In addition to the above-mentioned substances, an aliphatic
16 or alicyclic saturated dibasic acid is also used, and as the
17 aliphatic or alicyclic saturated dibasic acid, oxalic acid,
18 malonic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic
19 acid, glutaric acid, phthalic hexahydroanhydride, and these
20 esters are mentioned. Furthermore, as the partially modified
21 unsaturated polyester, an unsaturated polyester in which the
22 terminal of an unsaturated polyester is vinyl-modified and a

1 vinyl ester in which the terminal of an epoxy skeleton is vinyl-
2 modified can be mentioned.

3 As the glycols, ethylene glycol, propylene glycol,
4 diethylene glycol, dipropylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-
5 butanediol, neopentyl glycol, trimethylene glycol, triethylene
6 glycol, tetraethylene glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol,
7 bisphenol dioxydiethyl ether, ethylene glycol carbonate, etc.,
8 are mentioned, and they are used alone or in combination.

9 The unsaturated polyester resin is changed to a liquid
10 shape by being diluted with a monomer a as a crosslinking agent,
11 generally styrene, and as such a monomer, vinyl ketone, α -
12 methylstyrene, chlorostyrene, dichlorostyrene, vinyl
13 naphthalene, ethyl vinyl ether, methyl vinyl ketone, methyl
14 acrylate, etc., are used alone or in combination.

15 Since the unsaturated polyester resin is accompanied with a
16 contraction during the polymerization and curing, a low
17 contracting agent is usually mixed, and as the low contracting
18 agent in the BMC composition of the present invention, for
19 example, polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride,
20 polyvinyl acetate, poly(meth)acrylate, SBS elastomer, saturated
21 polyester group urethane oligomer, etc., are used.

22 Also, as a curing agent, general organoperoxides, for
23 example, benzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, lauroyl

1 peroxide, acetyl peroxide, acetyl peroxide, di-t-butyl peroxide,
2 t-butyl perbenzoate, etc., are used, and if necessary, an
3 accelerator such as dimethyl aniline and cobalt naphthenate can
4 also be used together.

5 The BMC composition of the present invention has the above-
6 mentioned unsaturated polyester resin as a matrix and includes
7 glass hollow spheres, filler, tackifier, reinforcing material,
8 internal mold release agent, and other desired additives.

9 It is especially important to include the glass hollow
10 spheres, and the glass hollow spheres have an effective specific
11 gravity of 0.3-0.4 being measured by a Gardner cup method. They
12 are used after being treated at least once with an acid. For
13 example, 0.4 of the above-mentioned effective specific gravity
14 corresponds to a bulk specific gravity of 0.22 g/cc. Then, the
15 hollow spheres are generally accompanied with a fracture of
16 about 50% during the preparation of the BMC and SMC compositions
17 and their molding. In the hollow spheres with an effective
18 specific gravity of 0.3 or less, the fracture rate is
19 substantially increased, whereas in the hollow spheres of 0.4 or
20 more, the compatibility of the decrease of the specific gravity
21 and the maintenance of the strength of the molded product is
22 difficult. The glass hollow sphere is a mixture with a particle
23 diameter of 1-150 μ , and in this particle diameter range, the

1 particle size distribution is preferably a normal distribution
2 with an average particle diameter value of 40-70 μ . The glass
3 hollow spheres with a particle diameter exceeding a specific
4 range are homogeneously included in the BMC composition, however
5 the molded product formed of the composition has a low strength.
6 The mixture in the above-mentioned particle diameter range in
7 the present invention is used in a state in which particles with
8 a small particle diameter are appropriately filled between
9 particles with a large particle diameter, for instance.
10 Furthermore, it is presumed that with the multiplication action
11 with the acid treatment, a large amount, that is, 15-45 wt% to
12 the total amount of BMC composition can be included, which could
13 not be realized in the prior arts. As a result, a BMC
14 composition with a low specific gravity and a molded product
15 with a low specific gravity formed of the composition can be
16 obtained. At the same time, it is presumed that with the /4
17 mixture of the particle diameter ranges, a sufficient strength
18 for practical uses is maintained in the molded product with a
19 low specific gravity, similarly to the strength improvement
20 effect through the combination of sands and gravels to a cement
21 in a concrete.

22 It is said that about 50% of the glass hollow spheres is
23 fractured when the BNC composition is prepared and the

1 composition is molded, and if the glass hollow spheres are
2 included at less than 15 wt% to the total amount of BMC
3 composition of the present invention, the molded product with a
4 low specific gravity is difficult to be obtained. On the other
5 hand, if the glass hollow spheres are included at more than 45
6 wt%, the viscosity is raised, and their preparation is
7 substantially very difficult. In the glass hollow spheres, the
8 relationship between their effective specific gravity and the
9 amount being included can be optionally determined in
10 consideration of the specific gravity of an intended molded
11 product, and the amount being included is preferably 30-40 wt%
12 in consideration of preparation easiness of the BMC composition,
13 practical lightness and strength of the molded product, etc. In
14 the acid treatment of the glass hollow spheres, the glass hollow
15 spheres are immersed into an acid such as hydrochloric acid
16 prepared by diluting at an appropriate concentration and then
17 dried. Also, after the acid treatment, a silane treatment and a
18 borane treatment can be applied to the glass hollow spheres.

19 As the filler, for example, various kinds of inorganic
20 substances such as calcium carbonate, aluminum hydroxide,
21 antimony trioxide, titanium oxide, barium sulfate, mica,
22 alumina, talc, silica powder, clay, and silica are used. As the
23 shape of this filler, a fine powder with an appropriate particle

1 size can be selected in consideration of the surface shape of
2 the molded product composed of the BMC composition. The filler
3 is preferably set to a ratio of 10-20 parts by weight to the
4 unsaturated polyester resin at 100 parts by weight, however it
5 can also be substituted by an appropriate amount of glass hollow
6 spheres.

7 It is said that the tackifier is essential for the BMC, and
8 oxides and hydroxides of alkaline-earth metals of II group a of
9 the periodic table are effective. It is known that they are
10 chemically bonded with hydroxyl groups, carboxyl groups, or
11 ester bonds of the unsaturated polyester, so that the molecular
12 weight is increased, thereby increasing the viscosity. In the
13 BMC composition of the present invention, magnesium oxide,
14 magnesium hydroxide, calcium oxide, calcium hydroxide, etc., can
15 be used. In addition, barium oxide, beryllium oxide, metal
16 alkoxides, polyisocyanate, etc., can also be mentioned. This
17 tackifier is used at 0.5-5 parts by weight to the unsaturated
18 polyester.resin at 100 parts by weight.

19 As the reinforcing material, usually, roving or chopped
20 strands of glass fibers are cut into a length of 0.1-50 mm and
21 used, and in the BMC composition of the present invention, glass
22 fibers composed of any of E glass, C glass, A glass, etc., can
23 also be used. The glass fibers are used at 10-50 parts by

1 weight to the unsaturated polyester resin at 100 parts by
2 weight. These glass fibers are preferably subjected to a
3 surface treatment such as silane treatment and borane treatment.

4 As the internal mold release agent, it is known that
5 stearic acid, zinc stearate, calcium stearate, organophosphoric
6 ester, etc., are appropriate. In the BMC composition of the
7 present invention, such a mold release agent can also be used.

8 In addition, as desired additives, for example, pigments,
9 flame retardants, flame retardant aids, etc., useful for
10 improving the characteristics of the molded product are used.

11 As the method for preparing the BMC composition of the
12 present invention, conventional well-known methods can be
13 adopted, and there is no particular limitation. Each necessary
14 amount of unsaturated polyester resin, curing agent, glass
15 hollow spheres, filler, tackifier, reinforcing agent, internal
16 mold release agent, and other desired additives is respectively
17 measured and kneaded by a kneader being used in an ordinary BMC
18 preparation such as kneader and intensible mixer.

19 The BMC composition with a paste shape kneaded can be
20 immediately shaped and molded by a molding machine. Also, as a
21 preservation method for molding the composition at a desired
22 molding timing, for example, the composition is wrapped with a
23 film such as polyethylene, polypropylene, polyester, and

1 cellophane. The evaporation of styrene, etc., as resin
2 components of the composition is prevented by wrapping of this
3 film. Furthermore, for a long-term preservation, preferably, /5
4 a polymerization inhibitor such as hydroquinone is mixed with
5 the composition and stored in a wrapped state with the film.

6 The molding method for shaping and molding the BMC
7 composition for obtaining a molded product with a low specific
8 gravity of the present invention is not particularly limited,
9 either. Using an ordinary press molding machine, the BMC
10 composition can be placed in a mold, from which a desired molded
11 product is obtained, and heated and pressurized. As the molding
12 conditions during the shaping and molding, generally, the mold
13 temperature is 120-170°C, the molding pressure is 70-150 kg/cm²,
14 and the molding time is 1-10 min. Also, during the shaping and
15 molding, patterning of the surface of the molded product, the
16 transfer from a transfer film, the formation of a coating layer
17 composed of other resins, etc., can be carried out by in-mold
18 coating, vacuum molding, etc., or the surface can also be coated
19 in a body with a printed matter such as unwoven fabric.

20 It is preferable for the molded product to have a thickness
21 of 1-15 mm, however the thick may also be greater than 15 mm.
22 The molding time of such a thick product is usually long,
23 however since the BMC composition of the present invention

1 includes the glass hollow spheres, the glass hollow spheres give
2 an insulation action, so that the dissipation of the heat
3 generated during curing of the resin is suppressed. For this
4 reason, molding for a long time is not required.

5 The molded product shaped and molded in this manner is very
6 lightweight, and the specific gravity is as low as 1.1-0.85.
7 Substantially, the molded product floats in water. Furthermore,
8 the molded product has a practically sufficient strength.
9 Therefore, for example, the lightness of tableware, trays, etc.,
10 as daily goods is realized, and the improvement of the work
11 efficiency in the business fields in which tableware, trays,
12 etc., are used at a large amount for businesses can be expected.

13 Also, if the degree of the low specific gravity can be
14 slightly relaxed, a molded product as a structure material with
15 a low specific gravity in which the strength is further raised
16 can also be formed by an integrated molding with a reinforcing
17 material such as woven fabric or unwoven fabric of glass fibers.

18 (Application examples)

19 Application Example 1

20 A mixture having the following composition was kneaded by a
21 kneader, so that a BMC composition was prepared. Next, part
22 means part by weight.

1 Unsaturated polyester resin (high reactive resin, made by
2 Takeda Chemical Industries, Ltd.)
3 Low contracting agent (saturated polyurethane group
4 urethane oligomer) 43 parts
5 Glass hollow spheres 35 parts
6 (Specific gravity: 0.35, average particle diameter: 50 μ ,
7 pressure withstand strength: 90 kgf/cm² ("N-35": made by
8 Asahi Glass Co., Ltd.), diluted HClcr one-time treatment)
9 Filler (aluminum hydroxide) 12 parts
10 Curing agent (t-butyl perbenzoate) 0.5 part
11 Internal mold release agent (zinc stearate) 1.5 parts
12 Tackifier (magnesium oxide) 0.4 part
13 Reinforcing material (glass fibers with a length of about 6
14 mm) 7.8 parts
15 ("CSOG NA4380": made by Asahi Fiber Glass K.K.)
16 The BMC composition obtained was molded under the
17 conditions of a mold temperature of 150°C, a molding pressure of
18 90 kg/cm², and a molding time of 3 min by a press molding
19 machine, so that a tabular plate of 200 mm x 200 mm x 2.5t mm
20 was obtained.

21 The specific gravity of the tabular plate molded was 0.95,
22 and no deformation was recognized even at 200°C in a heat

1 resistance test. Also, the Charpy impact strength as an impact
2 resistance was 5.5 kgf·cm/cm².

3 Application Example 2

4 Similarly to Application Example 1, a BMC composition
5 having the following composition was prepared.

6 Unsaturated polyester resin (high reactive resin, made by
7 Takeda Chemical Industries, Ltd.)

8 Low contracting agent (SBS elastomer/saturated polyurethane
9 group urethane oligomer) 50 parts

10 Glass hollow spheres 38 parts
(Specific gravity: 0.37, average particle diameter: 40 µ,
11 pressure withstand strength: 120 kgf/cm² ("Z-37": made by
12 Asahi Glass Co., Ltd.), diluted HClcr one-time treatment)

13 Curing agent (t-butyl perbenzoate) 0.5 part

14 Internal mold release agent (zinc stearate) 2 parts

15 Tackifier (magnesium oxide) 0.5 part

16 Reinforcing material (glass fibers with a length of about 6
17 mm) 9 parts
("CSOG NA4380": made by Asahi Fiber Glass K.K.)

19 Similarly to Application Example 1, the BMC composition
20 obtained was press-molded, so that a tabular plate was /6
21 obtained.

The specific gravity of the tabular plate molded was 0.87, and no deformation was recognized even at 190°C in a heat resistance test. Also, the Charpy impact strength was 5.2 kgf·cm/cm².

5 Application Example 3

Similarly to Application Example 1, a BMC composition having the following composition was prepared.

8 Unsaturated polyester resin (high reactive resin, made by
9 Takeda Chemical Industries, Ltd.)

10	Low contracting agent (saturated polyurethane group urethane oligomer)	30 parts
11	Glass hollow spheres	10 parts
12	(Specific gravity: 0.35, average particle diameter: 50 μ , pressure withstand strength: 90 kgf/cm ² ("M-35": made by Asahi Glass Co., Ltd.), diluted HClcr one-time treatment)	
13		
14		
15		
16	Filler (calcium carbonate)	37 parts
17	Curing agent (t-butyl perbenzoate)	0.5 part
18	Internal mold release agent (zinc stearate)	1.5 parts
19	Tackifier (magnesium oxide)	0.5 part
20	Reinforcing material (glass fibers with a length of about 6 mm)	7.5 parts
21		
22	("CSOG NA4380": made by Asahi Fiber Glass K.K.)	

1 Similarly to Application Example 1, the BMC composition
2 obtained was press-molded, so that a tabular plate was obtained.

3 The specific gravity of the tabular plate molded was 1.09,
4 and no deformation was recognized even at 210°C in a heat
5 resistance test. Also, the Charpy impact strength was 8.7
6 kgf·cm/cm².

7 Comparative Example 1

8 Similarly to Application Example 1, a BMC composition
9 having the following composition was prepared.

10 Unsaturated polyester resin (high reactive resin, made by
11 Takeda Chemical Industries, Ltd.)
12 Low contracting agent (saturated polyurethane group
13 urethane oligomer) 50 parts
14 Filler (calcium carbonate) 40 parts
15 Curing agent (t-butyl perbenzoate) 0.5 part
16 Internal mold release agent (zinc stearate) 1.5 parts
17 Tackifier (magnesium oxide) 0.5 part
18 Reinforcing material (glass fibers with a length of about 6
19 mm) 7.5 parts
20 ("CSOG NA4380": made by Asahi Fiber Glass K.K.)

21 Similarly to Application Example 1, the BMC composition
22 obtained was press-molded, so that a tabular plate was obtained.
23 The specific gravity of the tabular plate molded was 1.79.

1 Comparative Example 2

2 The following composition was kneaded, so that a BMC
3 composition was prepared.

4 Unsaturated polyester resin (high reactive resin, made by
5 Takeda Chemical Industries, Ltd.)

6 Low contracting agent (saturated polyurethane group
7 urethane oligomer) 43 parts

8 Glass hollow spheres 48 parts
9 (Specific gravity: 0.35, average particle diameter: 50 μ ,
10 pressure withstand strength: 90 kgf/cm² ("M-35": made by
11 Asahi Glass Co., Ltd.))

12 Filler (aluminum hydroxide) 4 parts

13 Curing agent (t-butyl perbenzoate) 0.5 part

14 Tackifier (magnesium oxide) 0.4 part

15 Reinforcing material (glass fibers with a length of about 6
16 mm) 4.1 parts

17 ("CSOG NA4380": made by Asahi Fiber Glass K.K.)

18 The BMC composition obtained could not be a paste shape,
19 and the adhesion of the resin to the glass hollow spheres,
20 filler, reinforcing material, etc., was not sufficient and was
21 in a dried state. This composition was molded into a tabular
22 plate by a press molding similarly to Application Example 1.

1 However, cracks were generated, and the tabular plate had
2 practical difficulties.

3 (Effects of the invention)

4 The BMC composition with a low specific gravity of the
5 present invention has a feature in including a relatively large
6 amount of glass hollow spheres, while having an unsaturated
7 polyester resin as a matrix. The molded product being obtained
8 by shaping and molding the composition has a very low specific
9 gravity and substantially floats in water. This molded product
10 with a low specific gravity could not be obtained in
11 conventional BMC compositions. In particular, since its
12 specific gravity is low and its strength and heat resistance are
13 sufficient, this molded product can be applied to various fields
14 that require lightness.

15

16

17

18

19